

**PAT-NO:** JP02001322182A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2001322182 A  
**TITLE:** MOLDING METHOD FOR FRP PRESSURE VESSEL  
**PUBN-DATE:** November 20, 2001

**INVENTOR-INFORMATION:**

| <b>NAME</b>        | <b>COUNTRY</b> |
|--------------------|----------------|
| YAMAMOTO, TOMIO    | N/A            |
| OTANI, KAZUO       | N/A            |
| MIURA, KENJI       | N/A            |
| SENDAI, HIDEKI     | N/A            |
| KAWAHARA, MASANOBU | N/A            |
| AKKUSHU, NIHAT     | N/A            |

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

| <b>NAME</b>              | <b>COUNTRY</b> |
|--------------------------|----------------|
| SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD | N/A            |

**APPL-NO:** JP2000142763

**APPL-DATE:** May 16, 2000

**INT-CL** B29C070/16 , C08F002/44 , C08F002/50 , C08F283/01 ,  
**(IPC):** C08F290/06 , C08J005/04 , C08K005/00 , C08K007/02 ,  
C08L063/10 , C08L067/06 , F17C001/16

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a molding method for an FRP pressure vessel which makes excellent the properties of impregnation of fibers with resin in molding and the chemical resistance of a molded material and which enables further improvement of a molding cycle and reduction of the cost of the molding.

**SOLUTION:** In this molding method for the FRP pressure vessel, a fibrous material (C) is impregnated with an unsaturated polyester resin (B-1) containing a polymerization initiator (A) obtained by combining a visible light polymerization initiator and/or an organic boron compound with an acid compound or by combining further a hexaryl biimidazole compound with this combination and/or a vinyl ester resin (B-2) containing that polymerization initiator, and the material is irradiated by a visible light and/or a light of a wavelength in a near-infrared region after winding or simultaneously with the winding, so as to be set.

**COPYRIGHT: (C)2001,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-322182

(P2001-322182A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>           | 識別記号 | F I          | テームコード* (参考) |
|-------------------------------------|------|--------------|--------------|
| B 2 9 C 70/16                       |      | C 0 8 F 2/44 | A 3 E 0 7 2  |
| C 0 8 F 2/44                        |      |              | C 4 F 0 7 2  |
|                                     |      | 2/50         | 4 F 2 0 5    |
| 2/50                                |      | 283/01       | 4 J 0 0 2    |
| 283/01                              |      | 290/06       | 4 J 0 1 1    |
| 審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く |      |              |              |

(21) 出願番号 特願2000-142763 (P2000-142763)

(22) 出願日 平成12年5月16日 (2000. 5. 16)

(71) 出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72) 発明者 山本 富生

埼玉県本庄市四方田13-3A7

(72) 発明者 大谷 和男

埼玉県熊谷市久保島673-8

(72) 発明者 三浦 賢治

群馬県伊勢崎市堀口町110社宅101号

(72) 発明者 千代 英毅

神奈川県川崎市高津区溝口3-22-40

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 FRP圧力容器の成形方法

(57) 【要約】

【課題】 成形時の樹脂の繊維への含浸性、成形物の耐薬品性が良好で且つ、成形サイクルを更に向上でき、成形にかかるコストを低減できるFRP圧力容器の成形方法を提供すること。

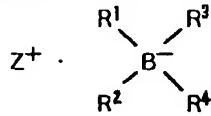
【解決手段】 可視光重合開始剤及び／または有機ホウ素化合物と酸性化合物との組み合わせ、またはこの組み合わせにさらにヘキサアリアルビイミダゾール化合物を組み合わせさせた重合開始剤 (A) を含有する不飽和ポリエステル樹脂 (B-1) 及び／または前記の重合開始剤 (A) を含有するビニルエステル樹脂 (B-2) を含浸させた繊維材料 (C) を、ワインディング後又はワインディングと同時に可視光及び／または近赤外光領域の波長の光で光照射を行い、硬化させることを特徴とするFRP圧力容器の成形方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 可視光重合開始剤及び／または下記一般\*

\*式(1)

【化1】



... (1)

〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、それぞれ独立してアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基または置換シリル基を示し、 $Z^+$  は陽イオンを示す。〕で表される有機ホウ素化合物と酸性化合物との組み合わせ、またはこの組み合わせにさらにヘキサアリールビミダゾール化合物を組み合わせた重合開始剤(A)を含有する不飽和ポリエステル樹脂(B-1)及び／または前記の重合開始剤(A)を含有するビニルエステル樹脂(B-2)を

※然ガス自動車、消防、医療、レジャー用などに使用される空気、酸素、液化プロパンガス、液化天然ガスなどの压力容器の成形方法に関する。更に詳しくは、硬化性樹脂を含浸した繊維を金属製や熱可塑性樹脂製のライナーにワインディングして光照射により短時間で硬化させるFRP压力容器の成形方法に関する。

【0002】

【従来の技術】FRP压力容器の成形は、一般に熱硬化性樹脂を含浸させた繊維材を、金属製や熱可塑性樹脂製のライナーにワインディングした後、この成形体を加熱硬化してなされるフィラメントワインディング成形やブレイディング成形が行われている。使用される熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂などがあるが、エポキシ樹脂が使われることが多い。しかしエポキシ樹脂は、粘度が高く、繊維への含浸性が悪く、しかも硬化に長時間を要するため成形時間が長くなり、成形にかかるコストが高いという欠点がある。また、成形物の耐薬品性が不十分であるため安全性という点でも課題が残されていた。これに対しビニルエステル樹脂等を使用して成形する例もある。この場合、低粘度で繊維への含浸性は良好で、成形物の耐薬品性も良好となる。しかも過酸化触媒系を用いたラジカル重合が行われるため、硬化時間もエポキシ樹脂に比べて短時間で行うことが出来る。しかし、压力容器では完全硬化させるための加熱硬化炉が必要で、そのためのコストがかかる点、成形サイクルの向上にも限界があるという問題点は解決されていなかった。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、こうした現状に鑑み、成形時の樹脂の繊維への含浸性、成形物の耐薬品性が良好で且つ、成形サイクルを更に向上でき、成形にかかるコストを低減できるFRP压力容器の成形方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の重合開始剤の組み合わせを用い、光硬化を行うことにより上記目的を達成しうることを見出し、完成したものである。すなわち、本発明は、

① 可視光重合開始剤及び／または下記一般式(1)

【0005】

【化2】

【請求項2】 前記の重合開始剤(A)を含有する不飽和ポリエステル樹脂(B-1)及び／または前記の重合開始剤(A)を含有するビニルエステル樹脂(B-2)を含浸させた繊維材料(C)を、可視光及び／または近赤外光領域の波長の光で光照射を行いながらワインディングして、硬化させることを特徴とするFRP压力容器の成形方法。

【請求項3】 前記の重合開始剤(A)を含有する不飽和ポリエステル樹脂(B-1)及び／または前記の重合開始剤(A)を含有するビニルエステル樹脂(B-2)を含浸させた繊維材料(C)を、金属製または熱可塑性樹脂製のライナー上にワインディングして成形する請求項1または2に記載のFRP压力容器の成形方法。

【請求項4】 繊維材料(C)が無機繊維または有機繊維であり、形状がロービングまたは編み物である請求項1～3のいずれか1項に記載のFRP压力容器の成形方法。

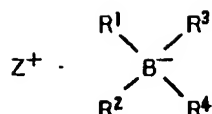
【請求項5】 可視光重合開始剤が、アシルホスフィンオキサイド系化合物である請求項1～3のいずれか1項に記載のFRP压力容器の成形方法。

【請求項6】 酸性化合物が、光照射及び／または加熱により酸を発生する潜在性酸発生剤である請求項1～3のいずれか1項に記載のFRP压力容器の成形方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、宇宙航空機器、天※



... (1)

【0006】〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は、それぞれ独立してアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基または置換シリル基を示し、 $\text{Z}^+$  は陽イオンを示す。〕で表される有機ホウ素化合物と酸性化合物との組み合わせ、またはこの組み合わせにさらにヘキサアリールビイミダゾール化合物を組み合わせた重合開始剤

(A) を含有する不飽和ポリエステル樹脂 (B-1) 及び/または前記の重合開始剤 (A) を含有するビニルエステル樹脂 (B-2) を含浸させた繊維材料 (C) をワインディングした後、可視光及び/または近赤外光領域の波長の光で光照射を行い、硬化させることを特徴とするFRP圧力容器の成形方法、

② 前記の重合開始剤 (A) を含有する不飽和ポリエステル樹脂 (B-1) 及び/または前記の重合開始剤

(A) を含有するビニルエステル樹脂 (B-2) を含浸させた繊維材料 (C) を、可視光及び/または近赤外光領域の波長の光で光照射を行いながらワインディングして、硬化させることを特徴とするFRP圧力容器の成形方法、

③ 前記の重合開始剤 (A) を含有する不飽和ポリエステル樹脂 (B-1) 及び/または前記の重合開始剤

(A) を含有するビニルエステル樹脂 (B-2) を含浸させた繊維材料 (C) を、金属製または熱可塑性樹脂製のライナー上にワインディングして成形する上記①または②のFRP圧力容器の成形方法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】次に、本発明を詳細に説明する。本発明においては、不飽和ポリエステル樹脂及びビニルエステル樹脂（以下、両樹脂を併せて樹脂等と呼ぶこともある）のうち、少なくともその一つを使用する。本発明に使用しうる不飽和ポリエステル樹脂は、多価アルコールと不飽和多塩基酸（及び必要に応じて飽和多塩基酸）とのエステル化反応による縮合生成物（不飽和ポリエステル）を、スチレンのような重合性モノマーに溶解したもので、「ポリエステル樹脂ハンドブック」（日刊工業新聞社、1988年発行）または「塗料用語辞典」（色材協会編、1993年発行）などに記載されている樹脂である。また、ビニルエステル樹脂は、エポキシアクリレート樹脂とも呼ばれ、一般にグリシジル基（エポキシ基）を有する化合物と、アクリル酸などの重合性不飽和結合を有するカルボキシル化合物のカルボキシル基との開環反応により生成する重合性不飽和結合を持った\*

\*化合物（ビニルエステル）を、スチレンのような重合性モノマーに溶解したもので、「ポリエステル樹脂ハンドブック」（日刊工業新聞社、1988年発行）または「塗料用語辞典」（色材協会編、1993年発行）などに記載されている樹脂である。

10 【0008】不飽和ポリエステル樹脂の原料として用いられる不飽和ポリエステルは、公知の方法により製造されたものでよい。具体的にはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバチン酸等の重合性不飽和結合を有していない飽和多塩基酸またはその無水物とフマル酸、マレイン酸、イタコン酸等の重合性不飽和多塩基酸またはその無水物を酸成分とし、これとエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物等の多価アルコールをアルコール成分として反応させて製造されるものである。

【0009】またビニルエステル樹脂としては、公知の方法により製造されるものであってよく、エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸、例えばアクリル酸またはメタクリル酸を反応させて得られる樹脂、あるいは飽和ジカルボン酸及び/または不飽和ジカルボン酸と多価アルコールから得られる末端カルボキシル基の飽和ポリエステルまたは不飽和ポリエステルと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル基を有するエポキシ化合物を反応させて得られる樹脂が挙げられる。原料としてのエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル及びその高分子量同族体、ノボラック型ポリグリシジルエーテル類等が挙げられる。

40 【0010】末端カルボキシルポリエステルに用いる飽和ジカルボン酸としては、活性不飽和基を有していないジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバチン酸等が挙げられる。不飽和ジカルボン酸としては、活性不飽和基を有しているジカルボン酸、例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等が挙げられる。多価アルコール成分としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-

プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-アプロパンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物等の多価アルコールが挙げられる。

【0011】ビニルエステル製造に用いる $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル基を含有するエポキシ化合物としては、グリシジルメタクリレートが代表例として挙げられる。

【0012】樹脂等に用いられる不飽和ポリエステルあるいはビニルエステルは、不飽和度の比較的高いものが好ましく、不飽和基当量（不飽和基1個当たりの分子量）が100～800程度のものを用いる。不飽和基当量が100未満のものは合成ができない。しかし、不飽和基当量が800を超えると高硬度の硬化物が得られない。

【0013】本発明において使用される不飽和ポリエステル樹脂あるいはビニルエステル樹脂は、通常、前記の不飽和ポリエステルあるいはビニルエステルにスチレンモノマーに代表される不飽和基を有するモノマーを配合したものであり、本発明の樹脂等に配合されるスチレンモノマーは、複合材料を製造する際に繊維強化材及びフィラーとの混練性、含浸性を高め、かつ成形製品の硬度、強度、耐薬品性、耐水性等を向上させるために重要であり、不飽和ポリエステルあるいはビニルエステル100重量部に対して10～250重量部、好ましくは20～100重量部使用される。使用量が10重量部未満では、高粘度のため成形が困難となり、250重量部を超える量では、高硬度の製品が得られず、耐熱性が不足し、FRP材料として好ましくない。この場合、スチレンモノマー以外の不飽和基を有するモノマーとしては、クロルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等のスチレン系モノマー、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート等の重合性モノマーなどがあり、これらを本発明の主旨を損なわない範囲で代替し、使用することも可能である。

【0014】本発明に使用する不飽和ポリエステル樹脂及び／またはビニルエステル樹脂は、可視光重合開始剤及び／または前記の一般式（1）で表される有機ホウ素化合物と酸性化合物との組み合わせ、またはこの組み合わせにさらにヘキサアリールビイミダゾール化合物を組み合わせた重合開始剤を含有するものである。

【0015】可視光領域に感光性を有する可視光重合開始剤としては、例えば山岡等、「表面」、27（7）、548（1989）、佐藤等、「第3回ポリマー材料フォーラム要旨集」、IBP18（1994）に記載のカンファーキノ、ベンジルトリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、メチルチオキサント、ジシクロペンタジエニルチタニウムジ（ペンタフルオ

ロフェニル）等の単独の可視光重合開始剤の他、有機過酸化物／色素系、ジフェニルヨードニウム塩／色素、イミダゾール／ケト化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物／水素供与性化合物、メルカプトベンゾチアゾール／チオビリリウム塩、金属アレーン／シアニン色素など特公昭45-37377号公報に記載のヘキサアリールビイミダゾール／ラジカル発生剤等の公知の複合開始剤系などを挙げることができる。

【0016】また、可視光領域に感光性を有する開始剤として、アシルホスフィンオキシド化合物が有効である。その具体例としては、ビス（2, 6-ジクロルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロルベンゾイル）-2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロルベンゾイル）-4-エトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロルベンゾイル）-4-ビフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロルベンゾイル）-4-プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロルベンゾイル）-2-ナフチルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロルベンゾイル）-1-ナフチルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロルベンゾイル）-4-クロルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロルベンゾイル）-2, 2-ジメトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロルベンゾイル）-ドデシルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロルベンゾイル）-4-オクチルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロル-3, 4, 5-トリメトキシベンゾイル）-2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロル-3, 4, 5-トリメトキシベンゾイル）-4-エトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（2-メチル-1-ナフトイル）-2, 5-フェニルホスフィンオキシド、ビス（2-メチル-1-ナフトイル）-4-ビフェニルホスフィンオキシド、ビス（2-メチル-1-ナフトイル）-4-エトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（2-メチル-1-ナフトイル）-2-ナフチルホスフィンオキシド、ビス（2-メチル-1-ナフトイル）-4-プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2-メチル-1-ナフトイル）-2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2-メチル-1-ナフトイル）-4-メトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルベンチルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジフェニルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジメトキシベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシド、2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゾ

イルージフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジクロロベンゾイルージフェニルホスフィンオキシド、2, 3, 6-トリメチルベンゾイルージフェニルホスフィンオキシド、2-フェニル-6-メチルベンゾイルージフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジブロムベンゾイルージフェニルホスフィンオキシド、2, 8-ジメチルナフタリン-1-カルボニルージフェニルホスフィンオキシド、1, 3-ジメトキシナフタリン-2-カルボニルージフェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-フェニルホスフィン酸メチルエステル、2, 6-ジメチルベンゾイル-フェニルホスフィン酸メチルエステル、2, 6-ジクロロベンゾイル-フェニルホスフィン酸メチルエステルなどを挙げることができる。

【0017】具体的には、例えば2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（商品名：Darocur 1173、チバスペシャルティーケミカルズ（株）製）とビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルベンチルホスフィンオキシド（チバスペシャルティーケミカルズ（株）製）が75%／25%の割合で混合された商品名イルガキュア-1700（チバスペシャルティーケミカルズ（株）製）、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニル-エトン（商品名：イルガキュア-184、チバスペシャルティーケミカルズ（株）製）とビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルベンチルホスフィンオキシド（チバスペシャルティーケミカルズ（株）製）が75%／25%の割合で混合された商品名イルガキュア-1800（チバスペシャルティーケミカルズ（株）製）、50%／50%の割合で混合された商品名イルガキュア-1850（チバスペシャルティーケミカルズ（株）製）、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキシド（商品名：イルガキュア-819、チバスペシャルティーケミカルズ（株）製）、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-フェニルホスフィンオキシド（商品名Lucirin TPO、BASF（株）製）、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（商品名：Darocur 1173、チバスペシャルティーケミカルズ（株）製）と2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-フェニルホスフィンオキシド（商品名Lucirin TPO、BASF（株）製）を50%／50%の割合で混合された商品名Darocur 4265などがある。可視光開始剤としては380nm～780nmの波長域に感光性を有する光重合開始剤であればよく、それらを組み合わせて使用してもよい。可視光重合開始剤の使用量は、樹脂等100重量部に対して0.01～20重量部、好ましくは0.05～15重量部である。光重合開始剤の使用量が0.01重量部未満では増粘反応や増粘後の重合が不十分になり易く、また20重量部を越える

量では硬化物の強度が不足する。

【0018】本発明に使用される有機ホウ素化合物は、前記の一般式（I）で表されるものである。ここで、陽イオン「Z<sup>+</sup>」の例としては、可視光及び近赤外光領域に感光性を有しない4級アンモニウム陽イオン、4級ピリジニウム陽イオン、キノリニウム陽イオン、ジアゾニウム陽イオン、テトラゾニウム陽イオン、スルホニウム陽イオン、オキソスルホニウム陽イオン、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム等の金属陽イオン、フラビリウム、ピラニウム塩等の酸素原子上に陽イオン電荷を持つ（有機）化合物、トロピニウム、シクロプロピリウム等の炭素陽イオン、ヨードニウム等のハロゲン陽イオン、砒素、コバルト、パラジウム、クロム、チタン、スズ、アンチモン等の金属化合物の陽イオンが挙げられる。

【0019】本発明で使用される酸性化合物としては、例えば、一般にプレnsted酸として知られている無機酸、例えば塩酸、硫酸、硝酸など、あるいは有機酸である酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、アジピン酸、（メタ）アクリル酸、安息香酸、フタル酸類などのカルボン酸類、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のスルホン酸類などが挙げられる。またフェノール、アルコール類などの水酸基含有化合物、各種チオール類等のメルカプト基を有する化合物、及びルイス酸として知られる電子対を受け取って共有結合を作り得る物質、例えば塩化アルミニウム、塩化第二スズ、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素などを用いることが出来る。これらの酸については、例えばモリソン・ボイド著「有機化学」第3判3項に詳細な説明がある。また、これ以外にも酸性イオン交換樹脂、カーボンブラック、アルミナなど固体表面に酸性の活性点を有する物質、あるいは塩化水素、亜硫酸ガスなどの酸性気体化合物も用いることが出来る。これらの酸性化合物の中で、（無水）マレイン酸、フマル酸、あるいはそれらのハーフエステル、（メタ）アクリル酸、イタコン酸等の重合性不飽和基を有する酸性化合物あるいはそれらの官能基を有するオリゴマーあるいはポリマー類などが好んで用いられる。

【0020】また、そのものの自体は酸性物質ではなく、加熱、空気中の水分、酸素などの作用により分解あるいは反応して酸性化合物を発生する化合物も本発明の潜在性酸性化合物に該当する。また、光照射により分解して酸性化合物を発生する物質も知られており、例えば光カチオン重合開始剤と呼ばれている化合物も本発明の光潜在性酸性化合物に該当する。光カチオン開始剤は、ジアゾニウム化合物、スルホニウム化合物、ヨードニウム化合物、金属錯体化合物など様々な化合物が知られており、「機能材料」1985年10月号5頁、「UV・EB硬化技術の応用と市場」シーエムシー社1989年発行78項などに詳細な記述がある。これらの潜在性酸性

化合物と呼ぶべき化合物の中では、入手の容易性、経済性、組成物中の安定性、操作性などを勘案すると光あるいは熱によって酸を発生する化合物が望ましい。さらに好ましくは熱酸発生であり特に加熱により分解して酸を発生する有機スルホニウム化合物が好適である。有機スルホニウム化合物は一般に3個の置換基（アルキル基、アリール基など）を有するスルホニウム陽イオン部分と対イオンである陰イオンとのイオン対から構成されるが、化合物の安定性、酸性化合物の発生能、発生する酸性化合物の酸強度などの観点からスルホニウム塩の置換基の少なくとも1個が（置換）フェニル基、（置換）ナフチル基などのアリール基であることが望ましい。例えばトリフェニルスルホニウム、ジフェニルスルホニウムなどの陽イオン部分を持つスルホニウム化合物が挙げられる。開始剤を配合した樹脂組成物の可使時間が十分に必要とされる場合などは、有機ホウ素化合物と酸性化合物が開始剤配合時に接触することは好ましくないで、潜在性酸性化合物すなわち熱あるいは光などの刺激によって酸性化合物を発生する化合物を用いることが望ましい。

【0021】また、有機ホウ素化合物と酸性化合物にヘキサアリールビイミダゾール化合物を組み合わせて光照射すると、硬化がより促進され著しい効果がみられる。ヘキサアリールビイミダゾール化合物として具体的には、ビス（2，4，5-トリフェニル）イミダゾール、ビス（2-オ-クロロフェニル-4，5-ジフェニル）イミダゾール、ビス（2-オ，p-ジクロロフェニル-4，5-ジフェニル）イミダゾール、ビス（2-オ-プロモフェニル-4，5-ジフェニル）イミダゾール等が挙げられる。ヘキサアリールビイミダゾール化合物に関して、詳しくは特公昭41-3545号公報に記載がある。

【0022】有機ホウ素化合物／（潜在性）酸性化合物の組み合わせ、または有機ホウ素化合物／（潜在性）酸性化合物／ヘキサアリールビイミダゾールの組み合わせの開始剤の使用量は、樹脂等の種類、強化繊維の種類、量、厚み等によって最適値が異なるが、一般には樹脂等100重量部に対して0.01～20重量部、好ましくは0.05～15重量部である。開始剤組成物の使用量が0.01重量部未満では、重合が不十分になり易く、また20重量部を超える量では経済的に不利な上、硬化物の物性低下などが起こる。樹脂等が酸性化合物をあらかじめ含有する場合においては、不飽和ポリエステル樹脂またはビニルエステル樹脂に含まれる（無水）マレイン酸、フマル酸、あるいはそれらのハーフエステル、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、末端にそれらカルボン酸のカルボキシル基を有するオリゴマーあるいはポリマーであってもよく、また樹脂等に任意の酸性化合物を添加した形のものであってもよい。この場合、不飽和ポ

リエステル樹脂またはビニルエステル樹脂としての酸価

が0.1～100mg KOH/gであるのが好ましく、5～50mg KOH/gであるのがより好ましい。  
【0023】重合開始剤中の有機ホウ素化合物と（潜在性）酸性化合物の組成比は、重量比で0.1/5～5/0.1、好ましくは0.5/5～5/0.5である。有機ホウ素化合物及び／または潜在性酸性化合物がこの比率よりも少なすぎる場合は、十分に硬化ができず、また有機ホウ素化合物及び／または潜在性酸性化合物がこの比率よりも多すぎる場合は、経済的に不利な上、硬化物の物性低下などが起こる。また、さらに速硬化にするため有機ホウ素化合物と酸性化合物にヘキサアリールビイミダゾールを組み合わせる場合、有機ホウ素化合物／ヘキサアリールビイミダゾール比は、重量比で0.1/5～5/0.1、好ましくは0.5/5～5/0.5である。ヘキサアリールビイミダゾールがこの比率よりも少なすぎる場合はその効果が現れず、多すぎる場合は経済的に不利な上、可視光下での可使時間が短くなり、硬化物の物性低下などが起こる。

【0024】本発明の方法においては、前記のような重合開始剤（A）を含む不飽和ポリエステル樹脂及び／またはビニルエステル樹脂（B）を繊維材料（C）に含浸させる。本発明で使用される繊維材料は、無機及び／または有機繊維であり、例えばガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、ビニロン繊維等の公知のものが使用され、その形状はロービング、編み物、クロス、マット状などのものが使用される。むろんこれらの繊維材料を組み合わせて使用してもよく、その使用量は樹脂等100重量部に対して5～400重量部、好ましくは50～300重量部である。

【0025】ガラス繊維等を使用した光透過性が優れる成形体では可視光重合開始剤のみの添加で硬化できるが、炭素繊維やアラミド繊維等を使用した光透過性の悪い成形体では、有機ホウ素化合物／（潜在性）酸性化合物の組み合わせか、または有機ホウ素化合物／（潜在性）酸性化合物／ヘキサアリールビイミダゾールを組み合わせたものを使用することが望ましい。勿論、前記の重合開始剤を併用してもよいし、さらに公知の過酸化触媒等の熱重合開始剤を併用してもよい。

【0026】また、本発明に使用する樹脂に紫外線吸収剤も配合することができる。使用しうる紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、サリチル酸エステル系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系などの公知のものがある。

【0027】本発明の成形方法においては、上記のように樹脂を含浸させた繊維材料をワインディング後又はワインディングと同時に光で照射して硬化させることによりFRP圧力容器を成形する。すなわち、本発明の方法では、光の照射をワインディング後に行ってもよく、光照射を行いながらワインディングしてもよい。また、ワインディングは、金属製又は熱可塑性樹脂製のライナー



上にフープ巻きまたはヘリカル巻きによって行うことができる。本発明において、可視光とは380～780nmの波長領域の光線、近赤外光とは780～1200nmの波長領域の光線を示す。本発明の成形方法に使用される光源としては、380～1200nmの波長領域の光を出す光源であればよく、例えばメタルハライドランプ、キセノンランプ、近赤外光ランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、白熱灯、陽光ランプ、太陽光等を使用することができる。また、各種ランプを組み合わせ使用することもできる。

【0028】また、より早い硬化速度を得るためにはエネルギー順位の高い短波長の領域の光が有効であるが、樹脂組成物の厚さが厚い時、短波長領域の光を透過しにくい炭素繊維、アラミド繊維等の繊維強化材や顔料などを使用した場合は、裏面が完全硬化し難い。この場合には380nm以上の波長で長波長領域に分布が多い光の照射が有効であり、そのような光を出す光源としては、ハロゲンランプ、近赤外光ランプ、赤外ランプ等がある。ランプの照射時間としては、光源の有効波長、出力、照射距離、樹脂組成物の厚さ、充填物の量などにより異なるため、一概に規定できないが、0.01時間以上、好ましくは0.05時間以上とすればよい。

【0029】本発明の、FRP圧力容器の成形方法においては、可視光重合開始剤、有機ホウ素化合物／（潜在性）酸性化合物、有機ホウ素化合物／（潜在性）酸性化合物／ヘキサアリールビイミダゾールより選ばれる一種以上から成る重合開始剤と可視光及び／または近赤外光を放射するランプを使用することにより、加熱装置等付帯設備を必要とせず、短時間で硬化が可能で、大幅な成形サイクルアップを図ることができ、成形のためのコストの低減が可能となる。また、使用する光も安全である。

#### 【0030】

【実施例】次に、実施例及び比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、各例中の「部」、「％」はそれぞれ重量基準を示す。

#### 【0031】実施例1

（圧力容器の成形）ビニルエステル樹脂〔商品名、リボキシR-802（昭和高分子（株）製）〕100部に、可視光領域まで感光性を有するビスアシルフォスフィンオキサイド系重合開始剤（商品名、イルガキュア819：チバスペシャルティーケミカルズ（株）製、以下I-819と略す）1.0部を添加して光硬化性樹脂組成物を得た。次に、円筒状の胴部の両側にドーム部を有する筒型の高密度ポリエチレン製ライナー（胴部の長さ：593mm、胴部の外径：380mm、ドーム部を含めた全長：830mm、肉厚：4mm）に、上記光硬化性樹脂組成物を含浸したTガラスロービング（日東紡（株）製RST-220PA）をフィラメントワインディング法で、最初にヘリカル巻きを層厚で0.98mm、

次いでフープ巻きを膜厚0.6mm（繊維含有率：50vol％）となるようにワインディングした。ワインディング終了後、380～1200nmの波長領域を含む光源である600Wメタルハライドランプ3個を配置して、照射面の380～450nmの光強度が50mW/cm<sup>2</sup>になるように成形体を回転させながら光を照射したところ30分で硬化し、短時間で圧力容器を成形できた。

【0032】（内圧試験）バースト試験装置を使用し、容器の表面に付着させた歪みゲージで容器の歪みの状態を見ながら水を圧入し内圧を上げていったところ、内圧8MPaにおいて、胴部のドーム部より80mm離れた位置でバーストした。網目理論と薄肉殻理論に基づく次式より求めた設計圧力は8MPaであり、設計値通りであることを確認した。

$$PR = \sigma_n t_n + \sigma_f (t_{hel} \sin^2 \alpha + t_{hoop})$$

〔式中、Pは圧力を示し、Rは容器の半径を示し、 $\sigma_n$ 及び $\sigma_f$ はライナー材及び繊維に生じる応力を示し、 $t_n$ 、 $t_{hel}$ 及び $t_{hoop}$ はそれぞれ、ライナー材、ヘリカル巻き層及びフープ巻き層の肉厚を示し、 $\alpha$ はヘリカル巻き層での繊維配向角を示す。〕

#### 【0033】実施例2

（圧力容器の成形）実施例1と同じ光硬化性樹脂組成物、ライナー材、光照射装置を使用し、光照射しながらワインディングする以外は実施例1と同一条件で成形したところ、ワインディング終了後の光照射時間が5分で硬化させることができ、短時間で圧力容器を成形できた。

（内圧試験）実施例1と同様の内圧試験では、内圧8MPaにおいて、胴部のドーム部より80mm離れた位置でバーストした。

#### 【0034】比較例1

（圧力容器の成形）ビニルエステル樹脂〔商品名、リボキシR-802（昭和高分子（株）製）〕100部に、有機過酸化化物触媒であるパークミルH-80（日本油脂（株）製）1.5重量部、ナフテン酸マンガ（6％）0.1重量部を添加して熱硬化性樹脂組成物を得た。次に実施例1と同様にワインディングを行ない、80℃の硬化炉の中で回転させながら放置したところ、硬化するのに3時間要した。

（内圧試験）実施例1と同様の内圧試験では、内圧8MPaにおいて、胴部のドーム部より80mm離れた位置でバーストし、実施例1及び2と同様の結果となったが、成形に加熱炉を要し、しかも長時間を必要とすることが確認された。

#### 【0035】実施例3

（圧力容器の成形）不飽和ポリエステル樹脂〔商品名、リゴラック1557（昭和高分子（株）製）〕100部にグリシジルメタクリレート5部、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール2部及びメチルハイドロキノン

0.03部添加し、120℃で3時間攪拌してグリシジルメタクリレートと不飽和ポリエステル樹脂のカルボキシル基と反応させ、酸価=1とした樹脂100部に、テトラ-n-ブチルアンモニウム・トリフェニル-n-ブチルボレート(昭和電工(株)製、以下、P3Bと略す。ホウ素化合物)0.5部と、光/熱潜在性酸発生剤(スルホニウム化合物)CI-2624(日本曹達(株)製)1.0部、2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビスイミダゾール(和光純薬工業製、以下BImと略す)0.5部を混合して光硬化性樹脂組成物を得た。次に、歯型のアルミニウム製ライナー(胴部の長さ:224mm、胴部の外径:100mm、胴部両側のドーム部を含めた全長:380mm、肉厚:3mm)に、上記光硬化性樹脂組成物を含浸した炭素繊維ローピング(東レ(株)製T-700S-12K)をフィラメントワインディング法で、ヘリカル巻き:0.53mm、フープ巻き:0.44mm(繊維含有率:50vol%)となるようにワインディングした。ワインディング終了後、380~1200nmの波長領域を含む光源である600Wメタルハライドランプ3個を配置して、照射面の380~450nmの光強度が50mW/cm<sup>2</sup>になるように成形体を回転させながら光を照射したところ30分で硬化し、短時間で压力容器を成形できた。

(内圧試験)実施例1と同様の内圧試験では、設計バースト圧力が40MPaに対し、内圧42MPaにおいて、胴部のドーム部より25mm離れた位置でバーストした。

【0036】比較例2

(压力容器の成形)エポキシ樹脂〔商品名、エピコート 828(油化シェル(株)製)〕100部に、商品名メチルハイミック酸(日立化成(株)製)81部および商

品名DMP-30(2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、精工化学(株)製)1部を添加して熱硬化性樹脂組成物を得た。次に、実施例3と同様にワインディングを行ない100℃の硬化炉の中で回転させながら放置したところ、硬化するのに5時間要し、更に150℃で15時間アフターキュアを行ない压力容器を成形した。

(内圧試験)実施例1と同様の内圧試験では、内圧41MPaにおいて、胴部のドーム部より25mm離れた位置でバーストし、実施例3と同様の結果となったが、成形に加熱炉を要し、しかも長時間を必要とすることが確認された。

#### 【0037】実施例4

(压力容器の成形)実施例1の高密度ポリエチレンライナーの円筒形部分を切り取り、且つ2つのドーム部を同じ位置に円筒形部分以外の手段で固定したものを使用する以外は実施例1と同様の操作を行ない、ライナー無し of 压力容器(実施例1で得られた压力容器と同じ形状を有するが、胴部の内側にライナー部を有しない。)を成形した。

(内圧試験)実施例1と同様の内圧試験を行なったところ、内圧7MPaにおいて、胴部のドーム部より80mm離れた位置でバーストし、実施例1とほぼ同等の結果を得た。

#### 【0038】

【発明の効果】本発明のFRP压力容器の成形方法によれば、成形時の樹脂の繊維への含浸性、成形物の耐薬品性が良好で、かつ短時間で硬化が可能で、成形サイクルを大幅に向上でき、成形にかかるコストを著しく低減することができる。また、本発明の成形方法によれば、加熱装置等付帯設備を必要とせず、使用する光も安全である。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | FI         | テーマコード(参考) |
|--------------------------|------|------------|------------|
| C08F 290/06              |      | C08J 5/04  | CEZ 4J027  |
| C08J 5/04                | CEZ  | C08K 5/00  |            |
| C08K 5/00                |      | 7/02       |            |
| 7/02                     |      | C08L 63/10 |            |
| C08L 63/10               |      | 67/06      |            |
| 67/06                    |      | F17C 1/16  |            |
| F17C 1/16                |      | B29K 33:04 |            |
| // B29K 33:04            |      | 35:00      |            |
| 35:00                    |      | 105:08     |            |
| 105:08                   |      | B29L 22:00 |            |
| B29L 22:00               |      | B29C 67/14 | A          |

(72)発明者 川原 正信

東京都八王子市南大沢1-1 東京都立大  
学内

(72)発明者 アックシュ ニハット

東京都八王子市南大沢1-1 東京都立大  
学内

F ターム(参考) 3E072 CA01

4F072 AA04 AA07 AB04 AB05 AB06

AB09 AB10 AB22 AB28 AB29

AD28 AD38 AE02 AE03 AF01

AF02 AF03 AF05 AF17 AF22

AJ04 AJ16 AK03 AK11 AL01

4F205 AA20 AA41 AD04 AD16 AG07

AH55 HA02 HA10 HA23 HA33

HA37 HB01 HC16 HK05 HK10

HL03

4J002 BE022 CD201 CF062 CF221

CF271 CL062 DA019 DA038

DD018 DD078 DE148 DF028

DG038 DK008 DL009 EA036

EC008 EF048 EF068 EF098

EF118 EH076 EJ018 EU118

EV028 EV238 EW137 EY017

FA042 FA049 FD050 GG01

HA05

4J011 AA01 AA05 AC04 BB02 PA03

PA15 PA67 PA88 PA96 PB04

PB22 PC02 QA03 QA09 QA13

QA19 QB12 QB13 QB14 QB20

QB22 SA78 SA84 SA85 TA09

TA10 UA06 VA04 WA07

4J027 AB02 AB03 AB06 AB07 AB08

AB15 AB16 AB17 AB18 AB23

AB24 AB25 AB29 AE02 AE03

AJ05 AJ08 BA02 BA05 BA07

BA18 BA20 CA05 CA06 CA07

CA12 CA13 CA14 CA19 CA24

CA26 CA28 CA38 CB03 CB10

CC04 CD02